

PRODUCTION OF METAL OXIDE FINE PARTICLE

Patent Number: JP5310425
Publication date: 1993-11-22
Inventor(s): OSHIMA KENTARO
Applicant(s): KAO CORP
Requested Patent: ☐ JP5310425
Application Number: JP19920118810 19920512
Priority Number(s):
IPC Classification: C01G23/04; C01G9/02; C01G23/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To produce metal oxide fine particles at a reduced production cost by introducing small droplets of an aqueous solution containing a metal salt in a state of a gas-liquid mixture into a reaction furnace having a specific inlet temperature and a specific temperature gradient, and subjecting the metal salt in the droplet to thermal decomposition.

CONSTITUTION: A Zn or Ti metal salt such as $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is dissolved in water to obtain an aqueous solution having a concentration of 1×10^{-5} to 20 mol/L. The aqueous solution of the metal salt is charged into a liquid tank 1 and continuously supplied to a droplet-supplying apparatus 3 with a transfer circulation pump 2. The generated small droplets having diameter of 0.1-100 μm are introduced into a reaction tube 6 provided with a temperature-controllable high-temperature heater 5 together with He gas, etc., supplied from a carrier gas supplying apparatus 4. The droplet is thermally decomposed in the reaction tube 6 having an inlet temperature of 80-300 deg.C and a temperature gradient of 0-50 deg.C/cm to form fine particles of an oxide such as ZnO having particle diameter of 0.05-5 μm in a state of a mixture of gas and solid. The formed particles are deposited on a collection plate in an electrostatic collector 7 provided with a corona discharging member 8 to obtain the objective spherical fine particles of metal oxide.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-310425

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 23/04	B			
9/02	A			
23/00	C			

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

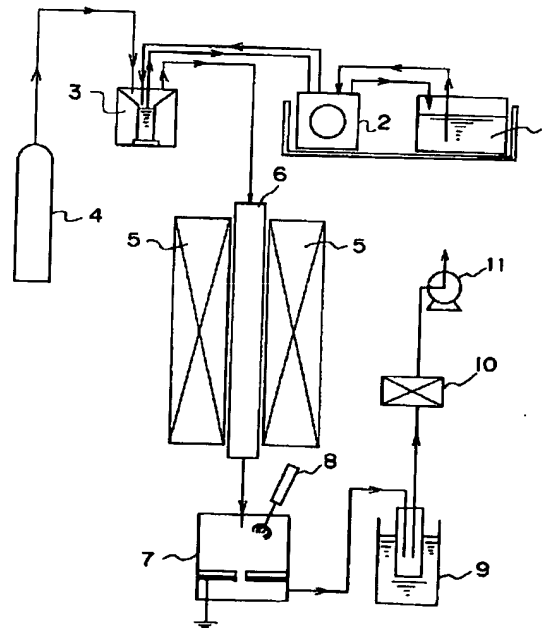
(21)出願番号	特願平4-118810	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目14番10号
(22)出願日	平成4年(1992)5月12日	(72)発明者	大島 賢太郎 和歌山県和歌山市西浜1450 花王株式会社 水軒社宅331号
		(74)代理人	弁理士 青山 葆 (外2名)

(54)【発明の名称】 金属酸化物微粒子の製造方法

(57)【要約】

【目的】 簡便かつ安全なプロセスおよび装置で広範な種類の均一な金属酸化物球状微粒子を高収率で得ることを可能とする。

【構成】 金属塩を含む水溶液を液滴径が $0.1\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ の微小な液滴とし、該液滴をキャリアガスを用いて気液混相の状態で高温反応炉内へ送り、該反応炉入口部の温度 T_{in} が $80\sim 300^{\circ}\text{C}$ である反応炉内部で液滴に含まれる金属塩を熱分解して金属酸化物微粒子を生成することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属塩を含む水溶液を液滴径が $0.1\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ の微小な液滴とし、該液滴をキャリアーガスを用いて気液混相の状態で高温反応炉内へ送り、該反応炉入口部の温度 T_{10} が $80\sim 300^\circ\text{C}$ である反応炉内部で液滴に含まれる金属塩を熱分解して金属酸化物微粒子を生成させることを特徴とする金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項2】 反応炉出口において反応率が90%となる反応炉長さを L_0 とし、反応炉入口からの距離 L ($L=0.1\times L_0$)における温度を T_L とした時、反応炉入口から L までの領域で、温度勾配 α [$\alpha=(T_L-T_{10})/L$] が $0\sim 5^\circ\text{C}/\text{cm}$ である温度分布条件にて金属酸化物微粒子を生成させる請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 金属塩が亜鉛、チタンまたはそれらの混合物の塩であり、得られた金属酸化物が酸化亜鉛、二酸化チタンまたはそれらの混合物あるいは複合物である請求項1または2記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属酸化物微粒子の製造方法、更に詳しくは、金属酸化物球状微粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、金属酸化物微粒子は、光導電性、圧電性、蛍光性、触媒効果等の性能を利用して様々な工業分野で利用されており、その中でも、酸化亜鉛微粒子は、種々の工業製品、医薬品、ゴムの加硫促進剤、触媒、バリスター(可変抵抗器)、塗料等に用いられ、最近では紫外線遮蔽材としてUV化粧品にも用いられている。

【0003】また、酸化チタン微粒子も、白色顔料、磁気原料、研磨剤、医薬品等に用いられ、最近では酸化亜鉛微粒子と同様に紫外線遮蔽剤として用いられ、また、その他の金属酸化物微粒子も同様に種々の用途に利用されている。

【0004】以上のように、金属酸化物微粒子は、その工業的価値が極めて大きく、その機能を最大限に発現させるためには微粒子化が重要である。すなわち、微粒子化することにより、比表面積が増大したり、微粒子を構成する全分子数中に占める微粒子表面に位置する分子数の割合が大きくなるために微粒子の表面エネルギーが増大するため、その機能が極めて大きく発現される。また、均一な形状を利用して機能の増大を図る場合には、均一な球状粒子化が重要となる。

【0005】前述の極めて重要な工業的価値を有する金属酸化物微粒子の製造方法には、大きく分けて、液相法と気相法がある。

【0006】液相法では、例えば酸化亜鉛微粒子の製造では、それらの金属アルコキシドを加水分解して酸化亜

鉛超微粒子を得る方法(特開平2-59425号公報)がある。また、一般的には、古くから、金属塩に酸・アルカリの溶液を加えて液相内反応を起こすことにより、所望の金属酸化物を得る方法がある。

【0007】気相法では、一般に金属を蒸気化し、その蒸気と酸素を含有するガスとを混合して金属酸化物微粒子を得る方法(例えば、酸化亜鉛微粒子の製造では、特開平1-286919号公報および特開平2-208369号公報)がある。

【0008】前記の液相法と気相法以外に、噴霧熱分解法があり、これは金属の無機酸塩または有機酸塩を含む水溶液あるいは有機溶媒溶液を霧化し、この霧状液体粒子を加熱炉に搬送して、熱分解反応により酸化物系微粒子を得る方法(例えば、酸化物系超電導体の製造では、特開平2-196023号公報)がある。

【0009】以上の従来技術を考えた場合、液相法では、その出発原料を選定するのに、所望とする金属酸化物微粒子について、その金属を含む金属アルコキシドを合成するには限界があり、換言すれば金属アルコキシド化できない金属もあり、広範な金属酸化物微粒子を製造できるとは言い難い。また、古くから行われている金属塩を用いる方法では、出発原料の選定にはほとんど制限がないものの、それらを液相内で反応させるためには各種の酸・アルカリ溶液を経験的に選んで合成しなければならず、その合成過程を決定するのが複雑で長時間を要する。そして、これらの液相法による製造プロセスについては、バッチ式が基本となるため、自動化が困難で、しかも生成微粒子は固液混相の状態で得られ、製品として得るには必ず濾過、乾燥の工程が加わり、製造プロセス全体が複雑となり、低コスト化が困難である。

【0010】一方、気相法では、原料に純度の高い金属を用いることが製品の純度を高めるために必要であるが、その分コスト高となる。また、一般に金属の融点が高いので、金属を蒸気化するためにはかなり高温にする必要があり、装置の設計においても高温を維持できるような材質を選定しなければならず、製造プロセスの安全性面からも好ましくない。

【0011】また、前記噴霧熱分解法では、気固混相の状態で得られた酸化物系微粒子を回収するのに、霧状原料液体の粒子を放射線照射等の手段により荷電した後、加熱炉に搬送して熱分解反応により酸化物系帯電微粒子とし、この帯電微粒子を所定の加温された基体上に堆積させる方法を用いている。しかし、その方法では、荷電装置内に液滴が入るため、運転時間の経過につれて電荷発生部が液濡れ状態となり、荷電装置の動作不良が起こったり、また基体を加熱炉内に設置するため、その基体の大きさが制限され、かつ装置系が複雑となる。従って、連続運転が困難で、大量生産に適さない。

【0012】また、前記噴霧熱分解法による微粒子製造では、加熱炉内の温度分布についての規定がなく、炉内

温度分布が及ぼす生成微粒子の形状への影響は明らかでない。したがって、急峻な炉内温度分布を用いて微粒子製造を行った場合、破砕粒子が多く生成するため、均一形状とならずに粒度分布の極めて広い粗雑な微粒子となる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、管長方向での温度分布を規定した簡便なプロセスを用いることにより、広範な種類の均一な金属酸化物球状微粒子を低コストで連続生産できる製造方法を提供することを

【0014】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、金属塩を含む水溶液を液滴径が $0.1\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ の微小な液滴とし、該液滴をキャリアーガスを用いて気液混相の状態で高温反応炉内へ送り、該反応炉入口部の温度 T_0 が $80\sim 300^\circ\text{C}$ である反応炉内部で液滴に含まれる金属塩を熱分解して金属酸化物微粒子を生成させることを特徴とする金属酸化物微粒子の製造方法を提供するものである。

【0015】以下、添付図面を参照して本発明を具体的に説明する。図1は、本発明において用いる装置の一具体例を示す概略図を示す。本発明の方法においては、液槽1内にある金属塩水溶液を液送用循環ポンプ2を用いて、微小な液滴を発生する液滴供給装置3へ連続供給し、発生した液滴をキャリアーガス供給装置4より送られてくるキャリアーガスに同伴させて温度分布制御が可能な高温加熱体5を有する反応管6へ送り込み、反応管6内で液滴の熱分解反応を行なわせて気固混相状態で金属酸化物微粒子を生成させ、該微粒子をコロナ放電体8を有する静電捕集器7内にある捕集板上へ静電沈着させる。なお、静電捕集器7を出る水蒸気を含むガスは、コールドトラップ9およびフィルター10を通すことにより水分が除かれ、ポンプ11により強制的に排気される。なお、該微粒子の捕集は該捕集器7を用いる方法に限定されず、フィルターを用いる方法等、その他の捕集方法で行ってもよい。

【0016】金属塩として用いられる金属元素は、具体的には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属である。例えば、アルカリ金属としては、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr等、アルカリ土類金属としては、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra等、遷移金属としては、周期表第4周期のSc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、第5周期のY、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、第6周期のLa、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg等が挙げられる。

【0017】塩の種類としては、塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩、酢酸塩、2種類以上の塩で構成されている複塩、錯イオンを含む錯塩等が挙げられ、これらは無水塩、含水塩のどちらでもよい。具体的には、

金属塩としては、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 、 MgCO_3 、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 等、複塩としては、 KMgCl_2 、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ 等、錯塩としては、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 等が挙げられる。これらの金属塩は単独で、あるいは混合物として用いられる。混合物としては、例えば、チタン塩と亜鉛塩の混合物を用いた場合、熱分解温度により、酸化亜鉛と酸化チタンの混合物または複合物であるチタン酸亜鉛(Zn_2TiO_4)が得られる。

【0018】金属塩溶液の溶媒としては、水、有機溶媒を単独で、あるいはそれらを組合せて用いることができるが、操作時の安全性の面からは、水を用いるのが好ましい。有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド等の極性溶媒等が挙げられる。また、金属塩溶液の濃度は 10^{-5} モル/リットルから20モル/リットルの範囲であり、好ましくは、 10^{-4} モル/リットルから10モル/リットルの範囲がよい。溶液濃度が 10^{-5} モル/リットルより薄い場合、金属酸化物微粒子の生成量が極端に少なくなり、また、溶液濃度が20モル/リットルより濃い場合、溶液粘度が増加しすぎて微小液滴化が困難となる。

【0019】キャリアーガスとは、不活性ガスまたは熱分解反応の進行を妨げないガスを言い、例えば、ヘリウム、空気、窒素等が挙げられる。キャリアーガスの流量は、反応管6内での金属塩を含む液滴の滞留時間が1秒より短くならないようにその流量を調節する。

【0020】溶液の微小液滴化方法としては、超音波振動による方法や噴霧ノズルを用いる方法等があるが、液滴径分布が狭くかつ微小な液滴を得るには、好ましくは超音波振動による方法がよい。

【0021】液滴径は、 $0.1\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ の範囲で、液滴径分布はなるべく狭いものが好ましい。液滴径が $0.1\mu\text{m}$ より小さい場合、生成する金属酸化物微粒子径は最大でも $0.01\mu\text{m}$ 程度で、その領域の微粒子は超微粒子と呼ばれ、ブラウン拡散が大きいために反応管内壁への沈着量が非常に多くなり、生成微粒子の歩留まりが悪くなる。また、液滴径が $100\mu\text{m}$ より大きい場合、生成する金属酸化物微粒子径は小さくとも数十 μm 程度で、粒子の微粒化が困難となる。なお液滴径は気液混相の状態で測定することが好ましく、例えば光散乱式粒度分布計測機で測定できる。

【0022】本発明により得られる金属酸化物微粒子は、単分散性が良く、噴霧溶液の濃度調整により、 $0.01\mu\text{m}$ から数十 μm の範囲のものが得られるが、生成微粒子の歩留まりや微粒化による機能向上を考慮した場合、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ から $5\mu\text{m}$ の範囲がよい。なお金属酸化物微粒子径は、種々の方法、例えば走査型

10

20

30

40

50

電子顕微鏡を用いて測定できる。

【0023】反応炉は、反応管6において、半径方向に対して、等温部がなるべく広く保たれるように加熱体5を温度制御する。なお、本発明における反応炉入口温度および反応炉内温度とは雰囲気ガス温度をいう。反応炉内の温度は、溶媒として水を用いる場合、好ましくは80℃から2000℃の範囲が良い。温度が80℃より低いと液滴の水分が蒸発しにくく、また、2000℃より高いと水蒸気爆発の可能性がある。また、溶媒として有機溶媒を用いる場合、好ましくは50℃から400℃の範囲がよい。温度が50℃より低いと液滴の有機溶媒分が蒸発しにくく、また、400℃より高いとススが発生する。

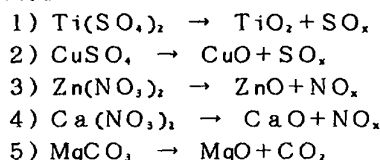
【0024】溶媒が水の場合、反応炉入口温度が80℃以上、300℃以下となるように加熱体5を温度制御する。反応炉入口温度が80℃未満では液滴中の水分が蒸発しにくく、また、300℃を越えると溶媒の蒸発および熱分解反応物質である溶質の熱分解が同時に、かつ急激に起こるため、生成微粒子は球状ではなく破砕状となる。反応炉出口において反応率が90%となる反応長さ L とし、反応炉入口からの距離 L ($L = 0.1 \times L_0$)における温度を T_L とした時、反応炉入口から L までの領域で温度勾配 α [$\alpha = (T_L - T_{in}) / L$]、 $0 \leq \alpha \leq 50^\circ\text{C}/\text{cm}$ の時、破砕粒子が生成せずに均一な球状微粒子が生成するため、前記の T_{in} および α の条件を満足するように、加熱体5を温度制御する。更に好ましくは、温度勾配は $0 \leq \alpha \leq 40^\circ\text{C}/\text{cm}$ である。溶媒が水の場合、温度勾配が $0^\circ\text{C}/\text{cm}$ より小さいと溶媒の蒸発が起こりにくく、かつ溶質の熱分解反応も起こりにくくなる。また、 $50^\circ\text{C}/\text{cm}$ より大きいと、溶媒の蒸発および熱分解反応物質である溶質の熱分解が同時に、かつ急激に起こるため、生成微粒子は球状でなく破砕状となる。

【0025】溶媒が有機溶媒の場合、反応炉入口温度が50℃以上、100℃以下になるように加熱体5を温度制御する。反応炉入口温度が50℃未満では液滴中の有機溶媒が蒸発しにくく、また、100℃を越えると溶媒の蒸発および熱分解反応物質である溶質の熱分解が同時に、かつ急激に起こるため、生成微粒子は球状ではなく破砕状となる。また、反応管入口から L までの領域において、 $0 \leq \alpha \leq 25^\circ\text{C}/\text{cm}$ の時、破砕粒子が生成せずに均一な球状微粒子が生成するため、前記の T_{in} および α の条件を満足するように、加熱体5を温度制御する。溶媒が有機溶媒の場合、温度勾配が $0^\circ\text{C}/\text{cm}$ より小さいと溶媒の蒸発が起こりにくく、かつ溶質の熱分解反応も起こりにくくなる。また、 $25^\circ\text{C}/\text{cm}$ より大きいと、溶媒の蒸発および熱分解反応物質である溶質の熱分解が同時に、かつ急激に起こるため、生成微粒子は球状でなく破砕状となる。

【0026】反応炉入口より L の位置から出口までの管

長方向に対する温度分布においては、溶媒が水の場合には、前記の80℃から2000℃の範囲内にある任意の温度分布でよく、溶媒が有機溶媒の場合には、前記の50℃から400℃の範囲内にある温度分布であれば任意の温度分布でよいが、生成微粒子の結晶性向上のためには T_L よりも高温にすることが望ましい。

【0027】本発明においては、金属塩の熱分解反応を促進させるため、反応炉内で200℃以上、好ましくは300℃以上の温度領域を設けることが望ましい。熱分解反応としては、例えば、



等が挙げられる。

【0028】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、これらに限定するものではない。

実施例1

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (硝酸亜鉛六水和物)と純水を用いて、硝酸亜鉛水溶液を0.1モル/リットルに調整したものを作成し、キャリアーガスとして窒素ガスを使用し、図1に示す装置を用いて酸化亜鉛微粒子を作成した。平均液滴径は5 μm であった。この平均液滴径は光散乱式粒度分布計測機(パーティクルサイザー、(株)日本レーザー製)を用いて測定した。以下、比較例1、実施例2でも同様の方法で測定した。さらに詳しく説明すると、反応管には磁性チューブ(内径35mm、長さ60cm)を用い、キャリアーガス流量は1.0リットル/分で一定とした。反応炉の温度分布は図2に示すように凸型であり、反応炉入口温度が200℃、反応炉入口から管長方向に6cmの位置での温度が360℃、温度勾配 α が26.7℃/cmとした。ただし、反応炉の温度分布測定については、熱電対を反応管軸に沿って管長さ方向に移動させながら温度測定器を用いて測定した。以下、比較例1、実施例2でも同様の方法で反応炉の温度分布を測定した。

【0029】前記条件で生成した酸化亜鉛微粒子の結晶形は六方晶系ウルツ鉱型であった。酸化亜鉛粒子径は平均径(個数基準)で約0.97 μm であり、粒径分布(個数基準)は、0.5 μm 以下が10%、0.5~1.0 μm が50%、1.0~1.5 μm が30%、1.5 μm 以上が10%であった。なお、生成した酸化亜鉛微粒子の結晶形はX線回折装置で測定し、また、微粒子径は走査型電子顕微鏡で測定した。以下、比較例1、実施例2でも同様の方法で測定した。

【0030】つぎに、生成した酸化亜鉛微粒子の走査型電子顕微鏡写真を図3の図面代用写真に示す。図3より明らかなように、生成微粒子は略球状を呈していた。

【0031】比較例1

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と純水を用いて硝酸亜鉛水溶液を0.1モル/リットルに調整したものを使用し、キャリアガスには窒素ガスを使用し、図1に示す装置を用いて酸化亜鉛微粒子を作成した。金属塩溶液の平均液滴径は5 μm であった。キャリアガス流量は1.0リットル/分で一定とし、反応管は実施例1と同じものを用いた。反応炉の温度分布は、図2に示すように、反応炉入口温度が400℃、反応炉入口から管長方向に6cmの位置での温度が620℃、温度勾配 α が36.7℃/cm、反応炉入口から管長方向に14cmの位置以後では700℃一定とした。

【0032】前記条件で生成した酸化亜鉛微粒子の結晶形は六方晶系ウルツ鉱型であった。粒子径は平均径(個数基準)で約0.90 μm であり、粒径分布(個数基準)は、0.5 μm 以下が10%、0.5~1.0 μm が50%、1.0~1.5 μm が30%、1.5 μm 以上が10%であった。

【0033】つぎに、生成した酸化亜鉛微粒子の走査型電子顕微鏡写真を図4の図面代用写真に示す。図4から明らかなように、破碎状微粒子が生成していた。これは、実施例1と比較して反応炉入口温度が400℃と高温であるためである。

【0034】実施例2

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と TiCl_4 の(モル比で1:1)混合物と純水を用いて溶液濃度を0.1モル/リットルに調整したものを使用し、キャリアガスには空気を使用し、図1に示す装置を用いて酸化亜鉛と二酸化チタンの混合物を作成した。金属塩溶液の平均液滴径は4 μm であった。キャリアガス流量は1.0リットル/分で一定とし、反応管は実施例1と同じものを用いた。反応炉の温度分布は、図2に示すように、反応炉入口温度が100℃、反応炉入口から管長方向に6cmの位置での温度は230℃、温度勾配 α が21.7℃/cm、反応炉入口から管長方向に30cmの位置以後では650℃一定とした。

*【0035】前記条件で生成した酸化亜鉛と二酸化チタンの混合微粒子の結晶形は六方晶系ウルツ鉱型とアナターゼ型が混在していた。粒子径は平均径(個数基準)で約0.67 μm であり、粒径分布(個数基準)は、0.5 μm 以下が30%、0.5~1.0 μm が50%、1.0~1.5 μm が10%、1.5 μm 以上が10%であった。

【0036】つぎに、生成した混合微粒子の走査型電子顕微鏡写真を図5の図面代用写真に示す。図5から明らかなように、生成した混合微粒子は略球状を呈しており、比較例1のような破碎状微粒子は存在しなかった。

【0037】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、広範な種類の金属塩を出発原料として、それらの水溶液から微小液滴を作り、該液滴を温度分布の制御された高温反応炉内で熱分解反応させるという簡便な製造プロセスにより、広範な種類の均一な金属酸化物球状微粒子を低コストで連続生産できる。また、得られた金属酸化物微粒子は半導性を有するため、紫外線遮蔽能力に加えて、光導電性、蛍光性、圧電性等の金属酸化物特有の機能を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明において用いる装置の一具体例を示す概略図である。

【図2】 実施例1、比較例1および実施例2の反応炉温度分布を示すグラフである。

【図3】 実施例1の酸化亜鉛微粒子の粒子形状を示す図面代用写真である。

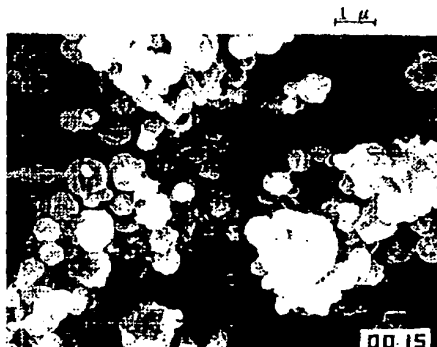
【図4】 比較例1の酸化亜鉛微粒子の粒子形状を示す図面代用写真である。

【図5】 実施例2の酸化亜鉛-二酸化チタン混合微粒子の粒子形状を示す図面代用写真である。

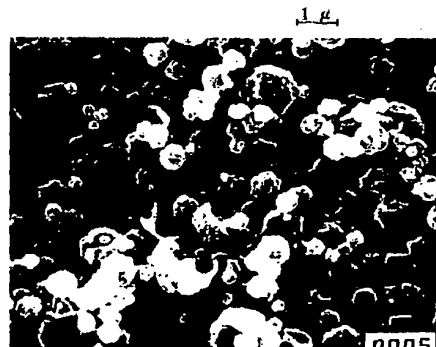
【符号の説明】

1:液槽、2:液送用循環ポンプ、3:液滴供給装置、4:キャリアガス供給装置、5:高温加熱体、6:反応管、7:静電捕集器、8:コロナ放電体、9:コールドトラップ、10:フィルター、11:ポンプ

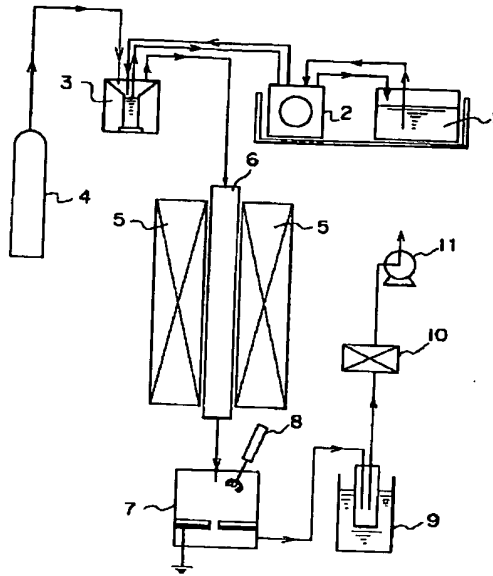
【図3】



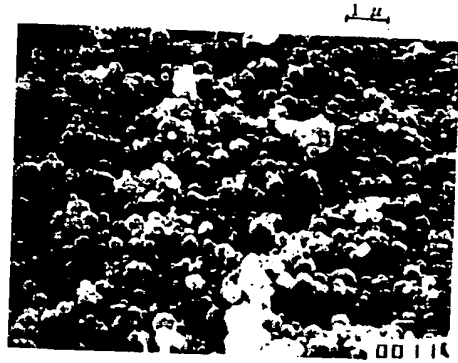
【図4】



【図1】



【図5】



【図2】

